



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 41 566 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 199 41 566.8
㉒ Anmeldetag: 1. 9. 1999
㉔ Offenlegungstag: 8. 3. 2001

⑤① Int. Cl.⁷:
C 07 F 9/54
C 07 C 211/63
C 07 C 291/00
C 07 C 243/14
C 07 F 9/66
C 07 F 9/90
C 07 C 381/12
C 07 C 391/02
C 07 B 43/04
C 09 K 19/00
C 07 C 227/06
C 07 C 229/12

DE 199 41 566 A 1

// C07D 521/00

㉑ **Anmelder:**
Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE

㉓ **Erfinder:**
Heider, Udo, Dr., 64560 Riedstadt, DE; Schmidt,
Michael, Dr., 64331 Weiterstadt, DE; Sartori, Peter,
Prof., Dr., 47495 Rheinberg, DE; Ignatiev, Nikolai, Dr.,
47058 Duisburg, DE; Kucherina, Andrei, 47053
Duisburg, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤④ Stabile (CF₃)₂N-Salze und Verfahren zu deren Herstellung
⑤⑦ Die Erfindung betrifft stabile (CF₃)₂N - Salze und ein
Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Anwendung
als Vorstufe für organische Verbindungen.

DE 199 41 566 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft stabile $(CF_3)_2N^-$ -Salze und ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Anwendung als Vorstufe für organische Verbindungen.

- 5 Lithium-Ionen-Batterien gehören zu den aussichtsreichsten Systemen für mobile Anwendungen. Die Einsatzgebiete reichen dabei von hochwertigen Elektronikgeräten (z. B. Mobiltelefone, Camcorder) bis hin zu Batterien für Kraftfahrzeuge mit Elektroantrieb.

- 10 Diese Batterien bestehen aus Kathode, Anode, Separator und einem nichtwässrigen Elektrolyt. Als Kathode werden typischerweise $Li(MnMe_2)_2O_4$, $Li(CoMe_2)_2O_2$, $Li(CoNi_xMe_2)_2O_2$ oder andere Lithium-Interkalations und Insertions-Verbindungen verwendet. Anoden können aus Lithium-Metall, Kohlenstoffen, Graphit, graphitischen Kohlenstoffen oder andere Lithium-Interkalations und Insertions-Verbindungen oder Legierungsverbindungen bestehen. Als Elektrolyt werden Lösungen mit Lithiumsalzen wie $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiClO_4$, $LiAsF_6$, $LiCF_3SO_3$, $LiN(CF_3SO_2)_2$ oder $LiC(CF_3SO_2)_3$ und deren Mischungen in aprotischen Lösungsmitteln verwendet.

- 15 Auf der Suche nach neuen Salzen für die Anwendung in Batterien wurde die Gruppe der Bis(trifluoromethyl)amine als geeignet eingestuft.

Cäsiumbis(trifluoromethyl)amid ist eines der ersten in der Literatur beschriebenen Salze aus der Gruppe der Bis(trifluoromethyl)amine. Dieses Salz kann durch einleiten von Perfluoro(2-azapropan) in eine Suspension aus Cäsiumfluorid und trockenem Acetonitril dargestellt werden. Minkwitz (Inorg. Chem., 28 (1989), 1627-1630) isoliert $Cs^+ \cdot N(CF_3)_2^-$ aber nicht $(C_6H_5)_4As^+ (CF_3)_2N^-$ und $(C_2H_5)_4N^+ (CF_3)_2N^-$.

- 20 In der europäischen Anmeldung 99101982 wird eine neue Methode zur Darstellung des $(CF_3)_2N^-$ Anions mit einem anorganischen Kation dargelegt. Die Salze sind nur in Lösungen stabil und müssen daher direkt eingesetzt werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es deshalb, stabile $(CF_3)_2N^-$ -Salze und ein Verfahren zu deren Synthese zur Verfügung zu stellen.

Die erfindungsgemäße Aufgabe wird gelöst durch Verbindungen der allgemeinen Formel

- 25 $([R^1(CR^2R^3)_k]_l A_x)_y Kt^+ \cdot N(CF_3)_2^-$ (I)

wobei

- 30 $Kt^+ N^+, P^+, As^+, Sb^+, S^+, Se^+$
 $A N, P, P(O), O, S, S(O), SO_2, As, As(O), Sb, Sb(O)$
 R^1, R^2 und R^3
gleich oder verschieden
H, Halogen, substituiertes und/oder unsubstituiertes Alkyl C_nH_{2n+1} , substituiertes und/oder unsubstituiertes Alkenyl mit
35 1-18 Kohlenstoffatomen und einer oder mehreren Doppelbindungen, substituiertes und/oder unsubstituiertes Alkynyl mit 1-18 Kohlenstoffatomen und einer oder mehreren Dreifachbindungen, substituiertes und/oder unsubstituiertes Cycloalkyl C_mH_{2m-1} , ein- oder mehrfach substituiertes und/oder unsubstituiertes Phenyl, substituiertes und/oder unsubstituiertes Heteroaryl,
A kann in verschiedenen Stellungen in R^1, R^2 und/oder R^3 eingeschlossen sein,
40 Kt^+ kann in cyclischen, heterocyclischen oder aromatischen Ring eingeschlossen sein, die an Kt^+ gebundenen Gruppen können gleich oder verschieden sein
mit
n 1-18
m 3-7
45 k 0, 1-6
l 1 oder 2 im Fall von $x = 1$
x 0,1
y 1-4
bedeuten.

- 50 Die Verbindungen können als Reagenzien zur Einführung von $N(CF_3)_2$ -Gruppen in organische Substanzen eingesetzt werden. So können beispielsweise fluorinierte Lösungsmittel für sekundäre und primäre Batterien synthetisiert werden.

Überraschend wurde eine weitere Möglichkeit der Anwendung dieser Salze gefunden. Aufgrund ihrer Struktur sind die erfindungsgemäßen Salze als Vorstufen für die Herstellung von Flüssigkristallverbindungen von Interesse.

- Es wurde gefunden, daß die einfache Synthese der komplexen Verbindungen unter milden Bedingungen durchgeführt werden kann. Die Salze werden mit hohen Ausbeuten isoliert.

Überraschend wurde gefunden, daß die erfindungsgemäßen Salze stabil sind. Sie können bei Raumtemperatur isoliert und gelagert werden.

Nachfolgend wird ein allgemeines Beispiel der Erfindung näher erläutert.

Verbindungen der allgemeinen Formel

- 60 $D^+ \cdot N(CF_3)_2^-$ (II)

- mit D^+ ausgewählt aus der Gruppe der Alkalimetalle werden nach dem in der europäischen Patentanmeldung Nr.: 99101982 beschriebenen Verfahren hergestellt. Außerdem sind als Lieferant der $N(CF_3)_2$ -Gruppe Verbindungen der allgemeinen Formel

$GN(CF_3)_2$ (IV)

mit G ausgewählt aus der Gruppe der fluorierten Sulfonamide und fluorierten Acylamide geeignet.

Gelöst in einem geeigneten polaren organischen Lösungsmittel aus der Gruppe Acetonitril, Diethoxyethan und Dimethylformamid wird eine Verbindung der allgemeinen Formel (II) bzw. (IV) vorgelegt. Bei Temperaturen zwischen -40°C und 80°C , bevorzugt bei Raumtemperatur, wird ein Salz der allgemeinen Formel



wobei

$\text{Kt}^+ = \text{N}^+, \text{P}^+, \text{As}^+, \text{Sb}^+, \text{S}^+, \text{Se}^+$

$\text{A} = \text{N}, \text{P}, \text{P}(\text{O}), \text{O}, \text{S}, \text{S}(\text{O}), \text{SO}_2, \text{As}, \text{As}(\text{O}), \text{Sb}, \text{Sb}(\text{O})$

R^1, R^2 und R^3

gleich oder verschieden

H, Halogen, substituiertes und/oder unsubstituiertes Alkyl $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, substituiertes und/oder unsubstituiertes Alkenyl mit 1–18 Kohlenstoffatomen und einer oder mehreren Doppelbindungen, substituiertes und/oder unsubstituiertes Alkynyl mit 1–18 Kohlenstoffatomen und einer oder mehreren Dreifachbindungen, substituiertes und/oder unsubstituiertes Cycloalkyl $\text{C}_m\text{H}_{2m-1}$, ein- oder mehrfach substituiertes und/oder unsubstituiertes Phenyl, substituiertes und/oder unsubstituiertes Heteroaryl,

A kann in verschiedenen Stellungen in R^1, R^2 und/oder R^3 eingeschlossen sein,

Kt^+ kann in cyclischen, heterocyclischen oder aromatischen Ring eingeschlossen sein,

die an Kt^+ gebundenen Gruppen können gleich oder verschieden sein

mit

$n = 1-18$

$m = 3-7$

$k = 0, 1-6$

$l = 1$ oder 2 im Fall von $x = 1$

$x = 0, 1$

$y = 1-4$

und

$\text{E}^- = \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{BF}_4^-, \text{ClO}_4^-, \text{AsF}_6^-, \text{SbF}_6^-$ oder PF_6^-

bedeuten, in äquimolaren Mengen zugegeben.

Es können flüchtige Nebenprodukte entstehen, die durch Anlegen eines Vakuums entfernt werden. Zumeist entstehen jedoch in diesen Lösungsmitteln unlösliche Salze als Nebenprodukt, die abfiltriert werden.

Das Lösungsmittel wird unter reduziertem Druck entfernt. Die Reaktionsprodukte können mit Ausbeuten über 80% gewonnen werden. Die meisten Salze sind bei Raumtemperatur stabil und zersetzen sich beim Schmelzen nicht.

Die Reaktionsprodukte der allgemeinen Formel (I) werden als $\text{N}(\text{CF}_3)_2$ -Gruppen-Lieferant in verschiedenen Reagenzien eingesetzt. So können sie als Vorstufe für Flüssigkristalle genutzt werden.

Zu einer erfindungsgemäß hergestellten Verbindung der Formel (I), die in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst wird, wird in äquimolaren Mengen eine Verbindung aus der Gruppe der Alkylhalogenacetate, vorzugsweise Ethylbromacetat, gegeben. Das Gemisch wird 1 bis 4 Stunden, vorzugsweise 2 Stunden, unter Rückfluß erhitzt. Nach der Zugabe von Wasser wird die organische Phase mit geeigneten organischen Lösungsmitteln extrahiert. Der Extrakt wird getrocknet und anschließend das Lösungsmittel abdestilliert.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie jedoch zu beschränken.

Beispiele

Beispiel 1

Eine Lösung von 4.63 g (19.5 mmol) $\text{Rb}^+\text{N}(\text{CF}_3)_2$, die aus 2.04 g (19.5 mmol) RbF und 5.56 g (19.5 mmol) $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}(\text{CF}_3)_2$ in 20 cm^3 trockenem Acetonitril hergestellt wurde, wird bei Raumtemperatur unter Rühren zu einer Lösung aus 6.40 g (19.4 mmol) $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$ in 5 cm^3 trockenem Acetonitril gegeben. Das ausfallende RbBF_4 wird abfiltriert und mit trockenem Acetonitril gewaschen. Nach der Abtrennung des Lösungsmittels im Vakuum werden 7.5 g weißes Pulver isoliert.

Die Ausbeute an $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+\text{N}(\text{CF}_3)_2$ beträgt 98%.

Analyse:

	gefunden:	berechnet:
5 C	54.67	54.80
10 H	9.56	9.20
F	28.70	28.90
15 N	7.15	7.10

^{19}F -NMR (CCl_3F): -38.32 s (solvent: CH_3CN), -37.66 s (solvent: CD_2Cl_2)

20 Beispiel 2

Eine Lösung aus 0.568 g (2.39 mmol) $\text{Rb}^+\text{N}(\text{CF}_3)_2$, welche aus 0.25 g (2.39 mmol) RbF und 0.69 g (2.39 mmol) $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}(\text{CF}_3)_2$ in 2 cm^3 trockenem Acetonitril hergestellt wurde, wird bei Raumtemperatur zu einer Lösung aus 0.66 g (2.37 mmol) $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+\text{Cl}^-$ in 1 cm^3 trockenem Acetonitril gegeben. Das ausgefallene RbCl wird abfiltriert und mit trockenem Acetonitril gewaschen. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum werden 0.77 g eines weißen Pulver isoliert. Die Ausbeute an $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+\text{N}(\text{CF}_3)_2$ beträgt 82.2%.
Das ^{19}F -NMR-Spektrum ist identisch mit dem aus Beispiel 1.

30 Beispiel 3

Eine Lösung von 0.62 g (2.61 mmol) $\text{Rb}^+\text{N}(\text{CF}_3)_2$, die aus 0.273 g (2.61 mmol) RbF und 0.75 g (2.63 mmol) $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}(\text{CF}_3)_2$ in 2 cm^3 trockenem Acetonitril hergestellt wurde, wird bei Raumtemperatur zu einer Lösung aus 0.883 g (2.60 mmol) $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{P}^+\text{Br}^-$ in 1 cm^3 trockenem Acetonitril gegeben. Das ausfallende RbBr wird abfiltriert und mit trockenem Acetonitril gewaschen. Nach dem abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum werden 0.97 g weißes Pulver isoliert. Die Ausbeute an $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{P}^+\text{N}(\text{CF}_3)_2$ beträgt 90.7%.
 ^{19}F -NMR (CCl_3F): -36.49 s (solvent: CH_3CN)

40 Beispiel 4

Zu einer Lösung aus 0.522 g (2.20 mmol) $\text{Rb}^+\text{N}(\text{CF}_3)_2$, welche aus 0.23 g (2.20 mmol) RbF und 0.63 g (2.21 mmol) $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}(\text{CF}_3)_2$ in 3 cm^3 trockenem Acetonitril hergestellt wird, wird eine Suspension aus 0.84 g (2.16 mmol) $\text{Ph}_3(\text{PhCH}_2)\text{P}^+\text{Cl}^-$ in 1 cm^3 trockenem Acetonitril gegeben und 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Das ausfallende RbCl wird abfiltriert und mit trockenem Acetonitril gewaschen. Nach dem abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum werden 0.96 g weißes Pulver isoliert. Die Ausbeute an $\text{Ph}_3(\text{PhCH}_2)\text{P}^+\text{N}(\text{CF}_3)_2$ beträgt 88.0%.
 ^{19}F -NMR (CCl_3F): -36.66 s (solvent: CH_3CN)

50 Beispiel 5

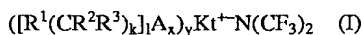
Zu einer Lösung aus 0.017 g (0.18 mmol) $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{F}^-$ in 0.5 cm^3 trockenem Dichlormethan werden 0.052 g (0.18 mmol) $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}(\text{CF}_3)_2$ bei -40°C gegeben. Die Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur erwärmt, mit der gleichen Menge trockenem Acetonitril verdünnt und untersucht mit ^{19}F -NMR-Spektroskopie. Das gefundene Signal gehört zum Salz $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{N}(\text{CF}_3)_2$. Nach der Abdestillation des Lösungsmittels unter trockener Argonatmosphäre können 0.037 g eines weißen, stark hygroskopischen Materials isoliert werden. Die Ausbeute beträgt 90.2%.
 ^{19}F -NMR (CCl_3F): -40.8 s

55 Beispiel 6

Zu einer Lösung aus 0.837 g (2.12 mmol) $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+\text{N}(\text{CF}_3)_2$ in 2 cm^3 trockenem Dichlormethan werden 0.271 g (1.62 mmol) $\text{BrCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ gegeben. Die Mischung wird 2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach der Zugabe von Wasser wird die organische Phase dreimal mit je 10 cm^3 Dichlormethan extrahiert. Der Extrakt wird über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Das erhaltene Produkt, $(\text{CF}_3)_2\text{NCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ wird im GC identifiziert. Die Ausbeute beträgt 93.3%.

65 Patentansprüche

1. Verbindungen der allgemeinen Formel



wobei

$Kt^+ = N^+, P^+, As^+, Sb^+, S^+, Se^+$

$A = N, P, P(O), O, S, S(O), SO_2, As, As(O), Sb, Sb(O)$

R^1, R^2 und R^3

gleich oder verschieden

H, Halogen, substituiertes und/oder unsubstituiertes Alkyl C_nH_{2n+1} , substituiertes und/oder unsubstituiertes Alkenyl mit 1–18 Kohlenstoffatomen und einer oder mehreren Doppelbindungen, substituiertes und/oder unsubstituiertes Alkynyl mit 1–18 Kohlenstoffatomen und einer oder mehreren Dreifachbindungen, substituiertes und/oder unsubstituiertes Cycloalkyl C_mH_{2m-1} , ein- oder mehrfach substituiertes und/oder unsubstituiertes Phenyl, substituiertes und/oder unsubstituiertes Heteroaryl,

A kann in verschiedenen Stellungen in R^1, R^2 und/oder R^3 eingeschlossen sein,

Kt^+ kann in cyclischen, heterocyclischen oder aromatischen Ring eingeschlossen sein, die an Kt^+ gebundenen Gruppen können gleich oder verschieden sein

mit

$n = 1-18$

$m = 3-7$

$k = 0, 1-6$

$l = 1$ oder 2 im Fall von $x = 1$

$x = 0, 1$

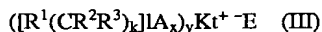
$y = 1-4$

bedeuten.

2. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Alkalisalz der allgemeinen Formel



mit D^+ ausgewählt aus der Gruppe der Alkalimetalle in einem polaren organischen Lösungsmittel mit einem Salz der allgemeinen Formel



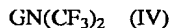
wobei

$Kt^+, A, R^1, R^2, R^3, k, l, x$ und y die unter Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben und

$E^- = F, Cl^-, Br^-$ oder I^-

bedeutet, umgesetzt wird.

3. Verfahren gemäß Anspruch 2 zur Herstellung der Verbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Verbindungen der allgemeinen Formel



mit G ausgewählt aus der Gruppe der fluorierten Sulfonamide und fluorierten Acylamide in einem polaren organischen Lösungsmittel mit Verbindungen der allgemeinen Formel (III) umgesetzt werden.

4. Verfahren gemäß der Ansprüche 2 und 3 zur Herstellung der Verbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung bei Temperaturen zwischen $-40^\circ C$ und $80^\circ C$ erfolgt.

5. Verfahren gemäß der Ansprüche 2 bis 4 zur Herstellung der Verbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung in polaren organischen Lösungsmitteln ausgewählt aus der Gruppe Acetonitril, Diethoxyethan und Dimethylformamid erfolgt.

6. Verwendung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) als Reagenz zur Einführung von $N(CF_3)_2$ -Gruppen in organische Verbindungen.

7. Verwendung der Verbindungen der Formel (I) bei der Synthese von Flüssigkristallverbindungen.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

- Leerseite -